

Thermoresponsive microcapsule, heat sensitive recording material and multicolor heat sensitive recording material

Patent Number: ☐ US5916680
Publication date: 1999-06-29
Inventor(s): WAKATA YUICHI (JP); ICHIKAWA KIMIO (JP)
Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD (JP)
Requested Patent: ☐ JP10114153
Application Number: US19970944238 19971006
Priority Number(s): JP19960268721 19961009
IPC Classification: B01J13/02; B41M5/34
EC Classification: B41M5/34, B41M5/28M, B41M5/30, B41M5/30B
Equivalents:

Abstract

A thermo-responsive microcapsule containing a diazo compound or an electron donative dye precursor, wherein the capsule wall of the microcapsule is composed of at least one polymer obtained by polymerization of an isocyanate compound containing an adduct of (A) a compound having one active hydrogen in the molecule and having an average molecular weight from 500 to 20000 and (B) a multifunctional isocyanate having two or more isocyanate groups in the molecule, and a heat-sensitive recording material and a multicolor heat-sensitive recording material comprising a heat-sensitive recording layer containing the microcapsule are disclosed.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-114153

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月6日

(51) Int. Cl.⁸

識別記号

F I

B 4 1 M 5/28

B 4 1 M 5/18

1 1 2

5/26

T

// B 0 1 J 13/16

B 0 1 J 13/02

D

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平8-268721

(22) 出願日 平成8年(1996)10月9日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 若田 裕一

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 市川 紀美雄

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

(54) 【発明の名称】 熱応答性マイクロカプセル、及びそれを用いた感熱記録材料及び多色感熱記録材料

録材料及び多色

(57) 【要約】

【課題】 感熱記録材料及び多色感熱記録材料に好適に使用することができる高い発色性を示し、かつ生保存性に優れた熱応答性マイクロカプセル、それを用いた感熱記録材料及び多色感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 ジアゾ化合物または電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルあって、該マイクロカプセルのカプセル壁が、少なくとも1種の(A)分子中に1個の活性水素を有し、かつ平均分子量が500から2万の化合物と(B)分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネートとの付加物を含むイソシアネート化合物の重合により得られるポリマーからなることを特徴とする熱応答性マイクロカプセル、このマイクロカプセルを含む感熱記録層からなる感熱記録材料及び多色感熱記録材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジアゾ化合物または電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルであって、該マイクロカプセルのカプセル壁が、少なくとも1種の(A)分子中に1個の活性水素を有し、かつ平均分子量が500から2万の化合物と(B)分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネートとの付加物を含むイソシアネート化合物の重合により得られるポリマーからなることを特徴とする熱応答性マイクロカプセル。

【請求項2】 該化合物(A)がポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ビニルモノマーの重合体鎖の少なくとも1種を有する化合物である請求項1に記載の熱応答性マイクロカプセル。

【請求項3】 該化合物(A)が40～180℃の融点を有する化合物である請求項1又は2に記載の熱応答性マイクロカプセル。

【請求項4】 該化合物(A)が片末端に水酸基を有するポリエチレンオキシドである請求項1、請求項2又は請求項3に記載の熱応答性マイクロカプセル。

【請求項5】 支持体、及びその上に設けられたジアゾ化合物を内包するマイクロカプセルとカプラー、あるいは電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルと顔色剤を含む感熱記録層からなる感熱記録材料であって、該マイクロカプセルが、請求項1、請求項2、請求項3又は請求項4に記載の熱応答性マイクロカプセルであることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項6】 透明支持体、及びその上に設けられたシアン、マゼンタ及びイエローの感熱記録層を有し、各記録層がジアゾ化合物を内包するマイクロカプセルとカプラー、あるいは電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルと顔色剤を含んでいる多色感熱記録材料であって、該マイクロカプセルの少なくとも1種が請求項1、請求項2、請求項3又は請求項4に記載の熱応答性マイクロカプセルであることを特徴とする多色感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は感熱記録材料に利用することができる熱応答性マイクロカプセル、このマイクロカプセルを用いた感熱記録材料及び多色感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 ファクシミリやプリンター等の記録媒体として普及している感熱記録材料は、主として支持体上に電子供与性染料前駆体の固体分散物を塗布乾燥させた材料を使用している。電子供与性染料前駆体を使用した記録方式は、材料も入手し易くかつ高い発色濃度や発色速度を示すとの利点を有するが、記録後の保存条件や加熱あるいは溶剤等の付着により発色し易く、記録画像の保存性や信頼性に問題があり、多くの改良が検討されて

きた。

【0003】 記録画像の保存性を改善するための一つの方法として、電子供与性染料前駆体をマイクロカプセル中に内包し、記録層中で顔色剤と該染料前駆体とを隔離することにより、画像の保存性を高める方式が提案されている。この方式によって高い発色性と画像安定性を得ることができる。

【0004】 上記以外の感熱記録材料としては、ジアゾニウム塩化合物を利用した、いわゆるジアゾ型の感熱記録材料も研究されている。このジアゾニウム塩化合物は、フェノール誘導体や活性メチレン基を有する化合物など(カプラー)と反応して染料を形成するものであるが、同時に感光性も有し、光照射によりその活性を失うものである。これらの性質を利用して最近では感熱記録材料にも応用され、ジアゾ化合物とカプラーを熱で反応させて画像を形成し、その後、光照射して定着させることができる光定着型感熱記録材料が提案されている(佐藤弘次「画像電子学会誌」、第11巻、第4号(1982)、290-296頁、など)。

【0005】 しかし、ジアゾニウム塩化合物を用いた記録材料は、化学的活性が高いため、低温であってもジアゾニウム塩化合物とカプラーが徐々に反応し、貯蔵寿命(シェルフライフ)が短いとの欠点があった。これに対する一つの解決手段として、ジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセルで包含し、カプラーや水、塩基性化合物から隔離する方法が提案されている(宇佐美智正「電子写真学会誌」、第26巻、第2(1987)、115-125頁)。

【0006】 また、感熱記録材料の応用分野の一つとして、多色感熱記録材料が注目されてきている。感熱記録による多色画像の再現は、電子写真記録方式やインクジェット方式に比べて難しいと言われてきたが、この点に関してはすでに、支持体上に電子供与性染料前駆体と顔色剤を主成分とする感熱発色層又はジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と加熱時に反応して発色するカプラーを含有する感熱発色層を2層以上積層することによって多色感熱記録材料を得られることが見い出されている。多色感熱記録材料においては、優れた色再現性を得るためにはマイクロカプセルの熱発色特性を高度に制御することが必須である。

【0007】 従来、電子供与性染料前駆体やジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセル中に包含させるには、一般に有機溶媒中にこれらの化合物を溶解させ(油相)、これを水溶性高分子の水溶液中(水相)に加えて乳化分散させる。このとき、壁材となるモノマーあるいはプレポリマーを有機溶媒相側か水相側の何れかに添加しておくことにより有機溶媒相と水相の界面に高分子壁を形成させマイクロカプセル化することができる。これらの方法については「マイクロカプセル」(近藤朝士、日刊工業新聞社(1970))及び「マイクロカプセル」(近

藤保ら、三共出版(1977))に詳しく記載されている。形成されるマイクロカプセル壁としては、ゼラチン、アルギン酸塩、セルロース類、ポリウレア、ポリウレタン、メラミン樹脂、ナイロンなど様々なものが使用可能である。また、ポリウレアやウレタン樹脂は、そのガラス転移温度が室温乃至20℃程度にあるためカプセル壁が熱応答性を示し、感熱記録材料を設計するのに好適である。

【0008】マイクロカプセルの製法としては、ポリウレタンあるいはポリウレア壁を有するマイクロカプセルの場合、まず有機溶媒中にジアゾニウム塩や電子供与性染料前駆体を溶解し、これに多価イソシアネート化合物を添加し、この有機相溶液を水溶性高分子水溶液中で乳化させる。その後、水相に重合反応促進の触媒を添加するかまたは乳化液の温度を上げて多価イソシアネート化合物を水等の活性水素を有する化合物と重合させてカプセル壁を形成させる方法が従来から知られている。

【0009】上記ポリウレアあるいはポリウレタン壁の形成材料である多価イソシアネート化合物としては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加体、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加体が主として使用されている(特開昭62-212190号公報及び特開平4-26189号公報)

しかしながら、上記のような多価イソシアネート化合物を用いたポリウレアあるいはポリウレタンのカプセル壁であっても、前述したジアゾニウム塩化合物を用いた際の短いシェルフライフについてはまだ十分に改善されていない。即ち、シェルフライフが十分に長くない感熱記録材料は、製造後使用するまでの間に、例えば高温高湿の条件下に曝された場合に、「かぶり」と呼ばれる地肌の発色が現われ、印字画像の視認性を低下させる。この様な問題を解決する為には例えばマイクロカプセルの壁厚を厚くする等の手段がある。しかしながらこのような手法を用いると熱印字時の発色感度の低下を引き起こす。従って、高い発色性を維持しながらシェルフライフを更に向上させることは非常に困難であった。

【0010】このような問題を解決する為に例えば特開平5-317694号公報において多価イソシアネート化合物の一部をモノアルコール化合物と予め反応させた後に用いる方法が知られている。しかしながらこの場合に用いられているモノアルコールの具体例は炭素数が2~9程度の化合物であり、アルコールの使用率を上げると感度は向上するもののかぶりは増加する。逆にアルコールの使用率を下げるとかぶりの防止は可能であるが感度向上の効果は不十分である。

【0011】さらに、前記多色感熱記録材料においては、シアン、マゼンタ及びイエローの感熱記録層が設けられており、これらは異なった加熱温度の付与により印字されることから、通常の感熱記録材料の感熱記録層に

比べて更に優れた熱応答性が求められる。上記従来のポリウレアあるいはポリウレタンのカプセル壁は、この要求を十分に満たすとは言えない。

【0012】更に感熱記録材料の感熱発色層中には熱感度の向上の為の熱増感剤を添加する事ができる。熱増感剤としては既に特公平6-55546号公報に記載のp-ートルエンスルホンアミド等が優れた性能を示す事が知られているが、更に優れた性能を示すものとして特願平7-191563号公報に記載の特定の置換基を有するアリアルスルホンアミド化合物が挙げられる。多色感熱記録材料においては該感熱発色層のヘイズを小さくする為に、上記のアリアルスルホンアミド化合物を乳化して用いる必要がある。乳化の方法に関しては特に限定されるものではなく、従来の公知の方法を使用する事ができる。具体的には上記のアリアルスルホンアミド化合物を水に難溶性又は不溶性の有機溶剤に溶解し、これを界面活性剤及び/又は水溶性高分子を保護コロイドとして有する水相と混合、攪拌し、乳化分散物とする。この乳化分散の詳細については特開平2-141279号公報に記載されている。

【0013】しかしながら、かかる熱増感剤は通常結晶性物質であることから、これを含む乳化物は長期間の経時により結晶の析出が発生する等の問題点を生ずる場合があり、かかる熱増感剤を用いずに、あるいは少量の使用で十分な熱感度を有するマイクロカプセルの開発が望まれていた。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、高い発色性を維持しながらシェルフライフをさらに向上させるため、また多色感熱記録材料において要求されるマイクロカプセルの高度に制御可能な熱発色特性を満足できる上記発色性を得るために、電子供与性染料前駆体やジアゾニウム塩化合物などのマイクロカプセルの芯形成材料、マイクロカプセル壁形成材料、界面活性剤などの種類、添加方法などの検討の中から、特にマイクロカプセル壁形成材料について鋭意検討を重ねた結果、本発明に到達した。本発明は、感熱記録材料及び多色感熱記録材料に好適に使用することができるカプラーあるいは顕色剤との接触により高い発色性を示し、また少量の熱増感剤あるいは熱増感剤を用いなくとも十分な発色性を有し、かつ生保存性に優れた熱応答性マイクロカプセルを提供することを目的とする。また本発明は、高感度で、高い発色性と優れた生保存性(長いシェルフライフ)を有する感熱記録材料を提供することを目的とする。さらに本発明は、高感度で、色再現性及び生保存性に優れた多色感熱記録材料を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、ジアゾ化合物または電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルあって、該マイクロカプセルのカプセル壁が、少なく

とも1種の(A)分子中に1個の活性水素を有し、かつ平均分子量が500から2万の化合物と(B)分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネートとの付加物を含むイソシアネート化合物の重合により得られるポリマーからなることを特徴とする熱応答性マイクロカプセル;および

【0016】支持体、及びその上に設けられたジアゾ化合物を内包するマイクロカプセルとカプラー、あるいは電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルと顕色剤を含む感熱記録層からなる感熱記録材料であって、該マイクロカプセルが、上記の熱応答性マイクロカプセルであることを特徴とする感熱記録材料;並びに

【0017】透明支持体、及びその上に設けられたシアン、マゼンタ及びイエローの感熱記録層を有し、各記録層がジアゾ化合物を内包するマイクロカプセルとカプラー、あるいは電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルと顕色剤を含んでいる多色感熱記録材料であって、該マイクロカプセルの少なくとも1種が、上記の熱応答性マイクロカプセルであることを特徴とする多色感熱記録材料に関する。以下、本発明を詳細に説明する。

【0018】上記(A)分子中に1個の活性水素を有し、かつ分子量が500から2万の化合物について説明する。活性水素を有する官能基としては水酸基、アミノ基、カルボキシル基等が挙げられる。この内特に水酸基、アミノ基が好ましい。このような活性水素を有し、かつ分子量が500から2万の化合物としては特に限定されないが、例えば片末端に活性水素を有するポリエーテル、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリウレタン、ポリシロキサン、ビニルモノマーの重合体(以下、ビニル重合体と称する)等が挙げられる。これらの内、特にカプセル化の際の化合物の溶解性の観点からはポリエーテル、ポリエステル、ポリシロキサン、ビニル重合体が好ましい。分子量が500より小さいとこれらの化合物の導入によりかぶりが増加する。また分子量が20000より大きいと化合物の合成が困難になり、また高粘度となる為にカプセル化時の調液、カプセル形成が困難になる。

【0019】より具体的には例えばポリエーテルとしては、例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリスチレンオキシド、ポリシクロヘキシレンオキシド、ポリ(エチレンチオグリコール)等が挙げられる。またポリエステルとしては例えばポリカプロラクトン等が挙げられる。これらの化合物は例えばアルコール、アルコキシド、カルボン酸、カルボン酸塩等を重合開始末端としてエチレンオキシド、プロピレンオキシド等の環状化合物を開環重合させる事、あるいはアルコール、アルコキシド等を重合開始末端としてカプロラクトン等で片末端に水酸基を有するポリエーテル、ポリエステルとして得られる。またこの末端水酸基を公知の反応により末端アミノ基、カル

ボキシル基等に変換する事も可能である。また両末端に活性水素を有するポリエーテル、ポリエステルの方の活性水素のみをエーテル基、エテスル基等に変換した化合物も利用できる。またポリシロキサンとしては例えば片末端に水酸基を有するポリジメチルシロキサン誘導体等も利用できる。

【0020】またビニル重合体(例えばポリ(メタ)アクリレート、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリルアミド等)も利用できる。このような化合物は例えばメルカプトエタノール、メルカプト酢酸等のメルカプト化合物とラジカル重合開始剤の共存下でビニル系モノマーをラジカル重合させる事で片末端に水酸基、カルボキシル基を有するビニル重合体として得られる。また必要に応じて公知の反応を用いてこれらの官能基をアミノ基等に変換する事も可能である。ビニル重合型モノマーの例としては例えば(メタ)アクリル酸エステル類、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、クロロエチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ナフチル(メタ)アクリレートなど)、:(メタ)アクリルアミド類、例えば(メタ)アクリルアミド、N-アルキル(メタ)アクリルアミド(該アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、オクチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基など)、N-アリール(メタ)アクリルアミド(該アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基、ヒドロキシフェニル基など)、N,N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド(該アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基など)、N,N-ジアリール(メタ)アクリルアミド(該アリール基としては、例えばフェニル基など)、N-メチル-N-フェニル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチル(メタ)アクリルアミドなど;ビニルエステル類、例えばビニルアセテート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルアセトアセテート、安息香酸ビニルなど;スチレン類、例えばスチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、ジメトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロス

チレン、プロモスチレンなど、：（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸、ポリビニルメチルエーテル等がある。

【0021】これらの化合物の繰り返し単位は1種類であっても、2種以上の繰り返し単位からなる共重合体でも良い。またこれらの化合物は溶融点を有しても良く、このような場合には特に40～180℃の溶融点を有する化合物が好ましい。このような溶融点を有する化合物としてはポリエチレンオキシド、ポリスチレンオキシド、ポリ

カプロラクトン等が挙げられる。この溶融点は分子量によっても変化する為に一概には言えないが例えばポリエチレンオキシドの場合では分子量が約1000以上の場合にこのような溶融点を有する。

【0022】これらの中でもポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドのモノエーテル体（該モノエーテルとしてはモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノオレイルエーテル、モノラウリルエーテル、モノステアリルエーテル、モノノニルフェニルエーテル、モノオクチルフェニルエーテル、モノラノリンアルコールエーテル等が挙げられる）、ポリエチレンオキシド、ポリ

プロピレンオキシドのモノエステル体（該モノエステルとしてはモノ酢酸エステル、モノ（メタ）アクリル酸エステル、モノオレイン酸エステル、モノラウリル酸エステル、モノステアリン酸エステル、モノラノリン脂肪酸エステル等が挙げられる）、ポリカプロラクトン等が好ましく、ポリエチレンオキシドのモノエーテル体、モノエステル体が特に好ましい。

【0023】次に（B）分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネートについて説明する。このような化合物としては例えば分子中に2個のイソ

シアネート基を有する多官能イソシアネート（例えば、（メタ）シクロヘキサン及び1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。更にこれらの2官能イソシアネート化合物とエチレングリコール類、ビスフェノール類等の2官能アルコール、フェノール類との付加反応物も利用できる。

【0024】更に多官能のイソシアネート化合物も利用できる。このような化合物の例としては前述の2官能イソシアネート化合物を主原料としこれらの3量体（ビュレットあるいはイソシアヌレート）、トリメチロールプロパンなどのポリオールと2官能イソシアネート化合物の付加体として多官能としたもの、ベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等の重合性基を有するイソシアネート化合物の重合体、リジントリイソシアネートなども用いることができる。特に、キシレンジイソシアネートおよびその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートおよびその水添物を主原料としこれらの3量体（ビュレットあるいはイソシアヌレート）の他、トリメチロールプロパンとのアダクト体として多官能としたもの好ましい。これらの化合物については「ポリウレタン樹脂ハンドブック」（岩田敬治編、日刊工業新聞社発行（1987））に記載されている。

【0025】これらの中で、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、キシリレン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレン-1, 3-ジイソシアネート、トリメチロールプロパンとキシリレン-1, 4-ジイソシアネートまたはキシリレン-1, 3-ジイソシアネートとの付加物が好ましく、特にキシリレン-1, 4-ジイソシアネート及びキシリレン-1, 3-ジイソシアネート、トリメチロールプロパンとキシリレン-1, 4-ジイソシアネートまたはキシリレン-1, 3-ジイソシアネートとの付加物が好ましい。

【0026】前述の（A）の活性水素と（B）のイソシアネート基との反応比率は1/100～50/100mol比であることが好ましく、2/100～40/100が特に好ましい。反応比率が1/100より小さい場合には感度向上の効果が不十分であり、50/100を越えるとイソシアネート基量が減少してしまう為にカプセル形成が困難となる。前述の（A）の活性水素と

（B）のイソシアネート基との付加反応は例えば、両化合物を活性水素を有していない有機溶剤中で、攪拌しながら加熱（約50～100℃）することにより、あるいはオクチル酸第1錫、ジブチル錫ジアセテート等の触媒を添加しながら比較的低温（約40～70℃）で加熱して、得ることができる。有機溶媒の例としては例えば酢酸エチル、クロロホルム、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、アセトン、アセトニトリル、トルエン等が挙げられる。この化合物（A）と化合物（B）との付

加物は1種でも、2種以上の混合物であっても良い。

【0027】またマイクロカプセルの原料として本発明の化合物(A)と化合物(B)との付加物の他に、2個以上のイソシアネート基を有する公知の多官能イソシアネートを併用する事もできる。この様な多官能イソシアネートの例としては前述の化合物(B)として例示した化合物を適当な割合で併用して用いることもできる。

【0028】これらの多官能イソシアネート化合物は1種でも2種以上混合して用いても良い。但しこの場合、本発明の化合物(A)と化合物(B)の付加物と併用する多官能イソシアネートとの比は100/0~10/90重量比が好ましい。

【0029】これらのイソシアネート化合物の重合は例えば、分子中に2ヶ以上の活性水素原子を有する化合物との反応で行なわれる。この様な化合物の例としては例えば水その他、エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール系化合物、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等の多価アミン系化合物等、またはこれらの混合物等が挙げられる。これらの内で特に水を用いて重合させる事が好ましい。この結果としてポリウレタン/ポリウレア壁が形成される。またジアゾ化合物または電子供与性染料前駆体は、高沸点溶媒に溶解されてマイクロカプセルに内包されている。

【0030】本発明の熱応答性マイクロカプセルは、ジアゾ化合物または電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルである。また本発明の感熱記録材料は、支持体上に上記マイクロカプセルを含む感熱記録層が設けられた基本構成を有する。更に、本発明の多色感熱記録材料は、透明支持体上にシアン、マゼンタ及びイエローのマイクロカプセルを含む感熱記録層が設けられ、これらの中の少なくとも1種は上記マイクロカプセルからなる基本構成を有する(所望により透明支持体の裏面にブラックの感熱記録層が設けられても良い)。

【0031】本発明のマイクロカプセル中に内包される電子供与性染料前駆体としてはトリアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、チアジン系化合物、キサンテン系化合物、スピロピラン系化合物等が挙げられるが、特にトリアリールメタン系化合物及びキサンテン系化合物が、発色濃度が高く有用である。

【0032】これらの具体例としては、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6ジメチルアミノフタリド(即ちクリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノ)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 3-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(o-メチル-p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(o-メチル-p-ジエチルアミノフェニル)-3-(1'-エチル-2-メチルインドール-

3-イル)フタリド、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニルロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン(p-ニトロアニリノ)ラクタム、ローダミン-B-(p-クロロアニリノ)ラクタム、2-ベンジルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-シクロヘキシルメチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-イソアミルエチルアミノフルオラン、2-(o-クロロアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-オクチルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-2-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー、3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3, 3'-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-プロピルスピロジベンゾピラン等が挙げられる。

【0033】上記電子供与性染料前駆体と組み合わせて用いられる電子受容性化合物(顕色剤(マイクロカプセルには内包されない))としてはフェノール誘導体、サリチル酸誘導体、ヒドロキシ安息香酸エステル等が挙げられる。これらの中でも特に、ビスフェノール類、ヒドロキシ安息香酸エステル類が好ましい。例えば、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクロロフェニル)プロパン、1, 1-(p-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-(p-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、3, 5-ジ(α-メチルベンジル)サリチル酸及びその多価金属塩、3, 5-ジ(tert-ブチル)サリチル酸及びその多価金属塩、3-α, α-ジメチルベンジルサリチル酸及びその多価金属塩、p-ヒドロキシ安息香酸ブチル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシル、p-フェニルフェノール及びp-クミルフェノールを挙げることができる。本発明においては、これらの電子受容性化合物を2種以上任意の比率で併用することができる。

【0034】感熱記録層には、その反応を促進するための増感剤を添加することが好ましい。増感剤としては、分子内に芳香族性の基と極性基を適度に有している低融

点有機化合物が好ましい。その具体例としては、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、 α -ナフチルベンジルエーテル、 β -ナフチルベンジルエーテル、 β -ナフトエ酸フェニルエステル、 α -ヒドロキシ- β -ナフトエ酸フェニルエステル、 β -ナフトール-(p-クロロベンジル)エーテル、1,4-ブタンジオールフェニルエーテル、1,4-ブタンジオール-p-メチルフェニルエーテル、1,4-ブタンジオール-p-エチルフェニルエーテル、1,4-ブタンジオール-m-メチルフェニルエーテル、1-フェノキシ-2-(p-トリルオキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(p-エチルフェノキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(p-クロロフェノキシ)エタン、p-ベンジルビフェニル、p-トリルエンスルホンアミド、4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニルスルホンアミド、4-n-ペンチルオキシフェニルスルホンアミド等が挙げられる。本発明においては、これらの増感剤を2種以上任意の比率で併用することもできる。

【0035】本発明マイクロカプセルに内包されるジアゾニウム塩化合物は、公知のものを使用することができる。ジアゾニウム塩化合物とは下記一般式：

ArN_2X^-

〔式中Arはアリール基を表わし、そしてX⁻は酸アニオンを表す。〕で表わされる化合物をいう。

【0036】上記ジアゾニウム塩化合物は、フェノール化合物あるいは活性メチレンを有する化合物と反応し、いわゆる染料を形成可能であり、さらに光（一般的には紫外線）照射により分解し、脱窒素してその反応活性を失うものである。ジアゾニウム塩の具体例としては、

2,5-ジブトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2,5-オクトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2,5-ジエトキシ-4-(N-(2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチリル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-クロルベンゼンチオジアゾニウム、2,5-ジヘプチルオキシ-4-クロルベンゼンチオジアゾニウム、3-(2-オクチルオキシエトキシ)-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、4-N,N-ジヘキシルアミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4-(N-ヘキシル-N-(1-メチル-2-(p-メトキシフェノキシ)エチル)アミノ)-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム及び4-N-ヘキシル-N-トリルアミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウムの塩を挙げることができる。

【0037】ジアゾニウム塩化合物の酸アニオンには、ヘキサフルオロフォスフェート塩、テトラフルオロボレート塩、1,5-ナフタレンスルホネート塩、パーフル

オロアルキルカルボネート塩、パーフルオロアルキルスルホネート塩、塩化亜鉛塩、及び塩化錫塩などを用いることができる。好ましくは、ヘキサフルオロフォスフェート塩、テトラフルオロボレート塩、及び1,5-ナフタレンスルホネート塩が、水溶性が低く、有機溶剤に可溶であるので好適である。本発明においては、異なる2種以上のジアゾニウム塩化合物を任意の比率で混合して用いることができる。

【0038】ジアゾニウム塩化合物を内包するマイクロカプセルを用いた感熱記録層においては、アリールスルホンアミド化合物などの公知の熱増感剤が添加されていても良い。具体的には、トリエンズルホンアミドやエチルベンゼンスルホンアミドなどが挙げられる。また本発明においては、異なる2種以上の熱増感剤を混合して用いることもできる。

【0039】ジアゾニウム塩化合物と反応して色素を形成するカプラーは、乳化分散及び／又は固体分散することにより微粒子化して使用される。カプラーの具体例としてはレゾルシン、フルルグリン、2,3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシ-6-スルファニルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸エタノールアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸-N-ドデシルオキシブチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸テトラデシルアミド、アセトアニリド、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、2-クロロ-5-オクチルアセトアセトアニリド、2,5-ジ-n-ヘプチルオキシアセトアニリド、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2'-オクチルフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2',4',6'-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、1-(2',4',6'-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、1-フェニル-3-フェニルアセトアミド-5-ピラゾロン、1-(2-ドデシルオキシフェニル)-2-メチルカーボネイトシクロヘキサン-3,5-ジオン、1-(2-ドデシルオキシフェニル)シクロヘキサン-3,5-ジオン、N-フェニル-N-ドデシルバルビツール酸、N-フェニル-N-(2,5-ジオクチルオキシフェニル)バルビツール酸及びN-フェニル-N-(3-ステアリルオキシ)ブチルバルビツール酸を挙げることができる。これらのカプラーは2種以上併用し目的の発色色相を得ることもできる。

【0040】さらに、色素形成反応を促進させるために、乳化分散及び／又は固体分散して微粒子化した塩基化合物を添加するのが一般的である。塩基物質としては

無機あるいは有機の塩基化合物のほか、加熱時に分解等によりアルカリ物質を放出するような化合物も含まれる。代表的なものとしては、有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素およびチオ尿素さらにそれらの誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリミジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルホリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォルムアジン類、ピリジン類等の含窒素化合物があげられる。これらの具体例としてはトリシクロヘキシルアミン、トリベンジルアミン、オクタデシルベンジルアミン、ステアリルアミン、アリル尿素、チオ尿素、メチルチオ尿素、アリルチオ尿素、エチレンチオ尿素、2-ベンジルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾリン、2, 4, 5-トリフルル-2-イミダゾリン、1, 2-ジフェニル-4, 4-ジメチル-2-イミダゾリン、2-フェニル-2-イミダゾリン、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン、1, 2-ジシクロヘキシルグアニジン、1, 2, 3-トリシクロヘキシルグアニジン、グアニジントリクロロ酢酸塩、N, N'-ジベンジルピペラジン、4, 4'-ジチオモルホリン、モルホリニウムトリクロロ酢酸塩、2-アミノベンゾチアゾール、及び2-ベンゾイルヒドラジノベンゾチアゾールを挙げることができる。これらは、2種以上併用することもできる。

【0041】本発明の熱応答性マイクロカプセルは、例えば下記のようにして作製することができる。マイクロカプセルの芯を形成するための疎水性溶媒としては、沸点100~300℃の有機溶媒が好ましい。具体的には、アルキルナフタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキルジフェニルメタン、ジフェニルエタンアルキル付加物、アルキルビフェニル、塩素化パラフィン、トリクレジルフォスフェートなどの燐酸系誘導体、マレイン酸-ジ-2-エチルヘキシル等のマレイン酸エステル類、及びアジピン酸エステル類などを挙げることができる。これらは2種以上混合して用いてもよい。ジアゾニウム塩化合物や電子供与性染料前駆体のこれらの疎水性溶媒に対する溶解度が充分でない場合は、更に低沸点溶剤を併用することができる。併用する低沸点有機溶媒としては、沸点40~100℃の有機溶媒が好ましく、具体的には酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン及びアセトンなどを挙げることができる。また、これらを2種以上混合して用いてもよい。低沸点（沸点約100℃以下のもの）の溶媒のみをカプセル芯に用いた場合には、溶媒は蒸散し、カプセル壁とジアゾニウム塩化合物や電子供与性染料前駆体のみが存在するいわゆるコアレスカプセルが形成され易い。

【0042】ジアゾニウム塩の種類によってはマイクロカプセル化反応中の水相側へ移動する場合があります、これを抑制するために、あらかじめ酸アニオンを水溶性高分

子溶液中に適宜添加しても良い。この酸アニオンとしては、PF₆⁻、B(-Ph)₄⁻ [Phはフェニル基]、ZnCl₂⁻、CnH_{2n+1}COO⁻ (nは1~9の整数) 及びCpF_{2p+1}SO₃⁻ (pは1~9の整数) を挙げることができる。

【0043】本発明においてマイクロカプセル化の際、マイクロカプセル壁を形成するためのイソシアネート化合物の重合に用いる活性水素を有する化合物としては、一般に水が使用されるが、ポリオールを芯となる有機溶媒中あるいは分散媒となる水溶性高分子溶液中に添加しておき、上記活性水素を有する化合物（マイクロカプセル壁の原料の一つ）として用いることができる。具体的にはプロピレングリコール、グリセリン及びトリメチロールプロパンなどが挙げられる。またポリオールの代わりに、あるいは併用してジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン等のアミン化合物を使用しても良い。これらの化合物も先の「ポリウレタン樹脂ハンドブック」に記載されている。

【0044】マイクロカプセルの油相を水相中に分散するための水溶性高分子としては、ポリビニルアルコールおよびその変成物、ポリアクリル酸アミドおよびその誘導体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体、エチレン/無水マレイン酸共重合体、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン/アクリル酸共重合体、酢酸ビニル/アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビヤゴム及びアルギン酸ナトリウムを挙げることができる。これらの水溶性高分子は、イソシアネート化合物との反応しないか、極めて反応し難いものが好ましく、たとえばゼラチンのように分子鎖中に反応性のアミノ基を有するものは予め反応性をなくしておくことが必要である。

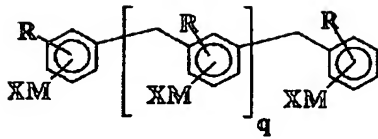
【0045】本発明では、界面活性剤を油相あるいは水相の何れに添加して使用しても良いが、有機溶媒に対する溶解度が低いために水相に添加する方が容易である。添加量は油相の重量に対し0.1~5重量%、特に0.5~2重量%が好ましい。一般に乳化分散に用いる界面活性剤は、比較的長鎖の疎水基を有する界面活性剤が優れているとされており「界面活性剤便覧」（西一郎ら、産業図書発行（1980））、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸などのアルカリ金属塩を用いることができる。

【0046】本発明において、界面活性剤（乳化助剤）として芳香族スルホン酸塩のホルマリン縮合物や芳香族カルボン酸塩のホルマリン縮合物などの化合物を使用することもできる。具体的には、下記一般式：

【0047】

【化1】

15

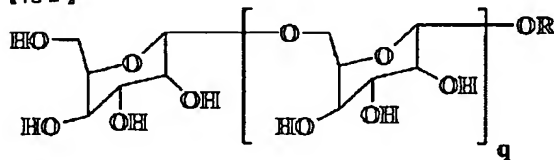


【0048】[Rは炭素原子数1～4のアルキル基を、XはSO₃⁻またはCOO⁻を、Mはナトリウム原子またはカリウム原子を、そしてqは1～20の整数を表わす]で表わされる化合物である。上記化合物については特願平5-83721号に記載されている。

【0049】またアルキルグルコシド系化合物の化合物も同様に使用することができる。具体的には、下記の一般式：

【0050】

【化2】



【0051】[Rは炭素原子数4～18のアルキル基を、qは0～2の整数を表わす]で表される化合物である。本発明においては、いずれの界面活性剤も単独で使用しても二種以上適宜併用しても良い。

【0052】上記ジアゾニウム塩化合物（あるいは電子供与性染料前駆体）、高沸点溶媒等からなる溶液と本発明の多官能イソシアネート化合物（付加物）との混合液（油相）を、界面活性剤及び水溶性高分子からなる水溶液（水相）に添加する。その際、水溶液をホモジナイザー等の高シェア攪拌装置で攪拌させながら、添加することにより乳化分散させる。乳化後、イソシアネート化合物の重合反応触媒を添加するか、乳化物の温度を上昇させてカプセル壁形成反応を行なう。

【0053】調製されたジアゾニウム塩を内包したマイクロカプセル液には、更にカップリング反応失活剤を適宜添加することができる。この反応失活剤としての例としては、ハイドロキノン、重亜硫酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、次亜リン酸、塩化第1スズ及びホルマリンを挙げることができる。これらの化合物については、特開昭60-214992号公報に記載されている。また通常、カプセル化の過程で、水相中にジアゾニウム塩化合物が溶出することが多いが、これを除去する方法として、濾過処理、イオン交換処理、電気泳動処理、クロマト処理、ゲル濾過処理、逆浸透処理、限外濾過処理、透析処理、活性炭処理などの方法を利用することができる。この中でもイオン交換処理、逆浸透処理、限外濾過処理及び透析処理が好ましく、特に、陽イオン交換体による処理、陽イオン交換体と陰イオン交換体の併用による処理が好ましい。これらの方法については、特開昭6

16

1-219688号公報に記載されている。

【0054】本発明においては、感熱発色層中に電子受容性化合物、熱増感剤、カプラー及び塩基性化合物などを添加することができる。これらは、適宜混合して、別々に乳化分散、あるいは固体分散、微粒化して添加、あるいは適宜混合してから、乳化分散あるいは固体分散、微粒化して添加することができる。乳化分散する方法は、有機溶媒中にこれらの化合物を溶解し、水溶性高分子水溶液をホモジナイザー等で攪拌中に添加する。微粒化を促進するにあたり、前述の疎水性有機溶媒、界面活性剤、水溶性高分子を使用することが好ましい。

【0055】カプラーおよび塩基性物質、電子受容性化合物、熱増感剤などを固体分散するには、これらの粉末を水溶性高分子水溶液中に投入しボールミル等の公知の分散手段を用いて微粒化し、使用することができる。微粒化に際しては、熱感度、保存性、記録層の透明性、製造適性などの多色感熱記録材料及びその製造方法に必要な特性を満足しうる粒子直径を得るように行なうことが好ましい。

【0056】上記マイクロカプセル液と、上記熱増感剤、電子受容性化合物、カプラー及び塩基性化合物等の調製液とは、適当な割合で混合され支持体上に塗布される。一般には、ジアゾニウム塩化合物1モルに対して、カプラー1～10モル、好ましくは2～6モルが適当である。塩基性化合物の最適添加量は塩基性の強度により異なるがジアゾニウム塩化合物の0.5～5モルが一般的である。電子受容性化合物（顕色剤）は、電子供与性染料前駆体1モルに対して0.5～30モルの範囲内で一般に添加するが、好ましくは1～20モルの範囲で適宜添加する。さらに好ましくは3～15モルの範囲内で添加する。熱増感剤は、電子供与性染料前駆体に対して一般に0.1～20モルの範囲内で添加するが、好ましくは0.5～10モルの範囲で適宜添加する。

【0057】これらの塗布液を塗布する支持体としては、感熱記録材料の支持体として公知の材料を使用することができる。例えば、紙、紙上にクレー等を塗布した塗工紙、ポリエチレン、ポリエステル等を紙上にラミネートしたラミネート紙、合成紙、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、トリアセチルセルロース等のプラスチックフィルムを挙げることができる。また透明支持体としては、上記のポリエチレンテレフタレート、トリアセチルセルロース、さらにポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等のプラスチックフィルムを挙げることができる。

【0058】本発明には、光堅牢性などを更に改善するために感熱発色層の上に保護層を設けてもよい。また、多色感熱材料においては、色再現性を更に良くするために感熱記録層の間に中間層を設けてもよい。これらに用いられる層の素材としては、水溶性高分子化合物もしくは疎水性高分子化合物のエマルジョン（ラテックス）が

好ましい。

【0059】多色感熱記録材料及びその記録方法について述べる。まず初めに低エネルギーの熱記録でジアゾニウム化合物を含有する最外層の感熱層（第1感熱記録層、通常イエロー発色層）を発色させた後、該感熱層に含有されるジアゾニウム化合物の吸収波長域の光を放出する光源を用いて全面光照射して、最上層の感熱層中に残存するジアゾニウム化合物を光分解させる。

【0060】次いで、前回より高エネルギーで、第1層に含有されるジアゾニウム化合物の吸収波長域の光とは異なった光吸収波長域を有するジアゾニウム化合物を含有する第2層目の感熱層（第2感熱記録層、通常マゼンタ発色層）を発色させた後、該ジアゾニウム化合物の吸収波長域の光を放出する光源を用いて再度全面光照射し、これによって第2層目の加熱層中に残存するジアゾニウム化合物を光分解させる。最後に、更に高エネルギーで、最内層（第3感熱記録層、通常シアン発色層）の電子供与性染料前駆体を含有する層（第3層）を発色させて画像記録を完了する。

【0061】上記の場合には、最外層及び第2層を透明な感熱層とすることが、各発色が鮮やかになるので好ましい。また本発明においては、支持体として透明な支持体を用い、上記3層のうち何れか一層を透明な支持体の裏面に塗布することにより、多色画像を得ることもできる。この場合には、画像を見る側と反対側の最上層の感熱層は透明である必要はない。

【0062】上記ジアゾニウム化合物の光分解に使用する光源としては、通常紫外線ランプを使用する。紫外線ランプは管内に水銀蒸気を充填した蛍光管であり、管の内壁に塗布する蛍光体の種類により種々の発光波長を有する蛍光管を得ることができる。

【0063】多色感熱記録材料においては、上記第3感熱記録層を適当なジアゾニウム塩化合物とカプラー化合物との組合せで作成することも可能である。

【0064】以下に実施例を示すが本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は全て重量部を示す。

【0065】

【実施例】

【0066】〔合成例1〕ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（平均分子量：5000）75部を乾燥クロロホルム125部に溶解し、モレキュラーシープ4A7、5部を添加する。乾燥窒素ガス気流下で3時間乾燥を行なう。ここに多価イソシアネート化合物（キシリレンジイソシアネート／トリメチロールプロパン付加物（タケネートD110N、75重量%酢酸エチル溶液、武田薬品（株）製）100部を添加する。水浴中でオクチル酸第一錫（スタノクト、吉富製薬（株）製）160mgを添加する。室温で1時間攪拌し、次いで50℃で3時間攪拌を行なった。この様にしてイソシアネート化

合物（1）の溶液（50重量%）を得た。

【0067】〔合成例2〕合成例1のポリエチレングリコールモノメチルエーテル（平均分子量：5000）をポリエチレングリコールモノメチルエーテル（平均分子量：2000）に変更する以外は合成例1と同様にしてイソシアネート化合物（2）の溶液（50重量%）を得た。

【0068】〔合成例3〕合成例1のポリエチレングリコールモノメチルエーテル（平均分子量：5000）をポリエチレングリコールモノメチルエーテル（日本油脂製、ユニオックスM-4000、平均分子量：4000）に、乾燥クロロホルムを乾燥アセトニトリルに変更する以外は合成例1と同様にしてイソシアネート化合物（3）の溶液（50重量%）を得た。

【0069】〔合成例4〕合成例3のポリエチレングリコールモノメチルエーテル（日本油脂製、ユニオックスM-4000、平均分子量：4000）75部を70部に、乾燥アセトニトリル125部を70部に、キシリレンジイソシアネート／トリメチロールプロパン付加物（タケネートD110N、75重量%酢酸エチル溶液、武田薬品（株）製）100部を80部にそれぞれ変更する以外は合成例3と同様にしてイソシアネート化合物（4）の溶液（50重量%）を得た。

【0070】〔合成例5〕合成例2のポリエチレングリコールモノメチルエーテル（平均分子量：2000）75部を30部に、乾燥クロロホルム125部を80部にする以外は合成例2と同様にしてイソシアネート化合物（5）の溶液（50重量%）を得た。

【0071】〔合成例6〕合成例1のポリエチレングリコールモノメチルエーテル（平均分子量：5000）をポリエチレングリコールモノニルフェニルエーテル（平均分子量：3000）に、乾燥クロロホルムを乾燥アセトニトリルに変更する以外は合成例1と同様にしてイソシアネート化合物（6）の溶液（50重量%）を得た。

【0072】〔合成例7〕合成例1のポリエチレングリコールモノメチルエーテル（平均分子量：5000）をポリエチレングリコールモノステアリン酸エステル（平均分子量：3000）に、乾燥クロロホルムを乾燥アセトニトリルに変更する以外は合成例1と同様にしてイソシアネート化合物（7）の溶液（50重量%）を得た。

【0073】〔合成例8〕n-ブチルアルコール2、5部、多価イソシアネート化合物（キシリレンジイソシアネート／トリメチロールプロパン付加物（タケネートD110N、75重量%酢酸エチル溶液、武田薬品（株）製）100部を酢酸エチル52、5部に溶解する。水浴中でオクチル酸第一錫（スタノクト、吉富製薬（株）製）80mgを添加する。室温で1時間攪拌し、次いで50℃で3時間攪拌を行なった。この様にしてイソシアネート化合物（8）の溶液（50重量%）を得た。

【0074】 [実施例1]

(I) 感熱記録層 (A) の塗布液の調製

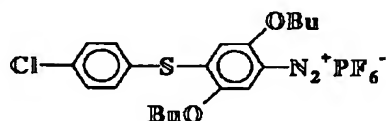
(1) ジアゾニウム塩化合物液の調製

ジアゾニウム塩化合物として420nmに分解の最大吸収波長をもつ下記の化合物(A-1) 3.5部及び化合物(A-2) 0.9部を酢酸エチル16.4部に溶解し、さらに高沸点溶媒であるイソプロピルピフェニル7.3部、ジブチルフタレート2.5部を添加し、加熱して均一に混合した。

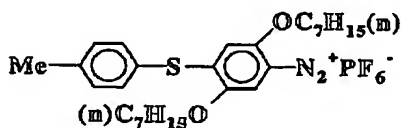
【0075】

【化3】

A-1



A-2



【0076】上記混合物に、カプセル壁剤として、キシリレンジイソシアネート／トリメチロールプロパン付加物(タケネートD110N、75重量%酢酸エチル溶液、武田薬品(株)製)4.5部と特願平5-233536号公報に記載の方法に従って合成したキシリレンジイソシアネート／ビスフェノールA付加物の30重量%酢酸エチル溶液4.5部の混合物の4.3部に対して合成例1に記載のイソシアネート化合物(1)4.5部を添加し、均一に攪拌した。別途、ScrappAG-8(日本精化(株)製)0.36部が添加された6重量%ゼラチン水溶液77部を用意し、前記ジアゾニウム塩化合物の混合液(溶液)を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。得られた乳化液に水20部を加え均一化した後、40℃にて攪拌しながら3時間カプセル化反応を行なった。この後35℃に液温を下げ、イオン交換樹脂アンバーライトIRA68(オルガノ社製)6.5部、アンバーライトIRC50(オルガノ社製)13部を加え、更に1時間攪拌した。その後イオン交換樹脂をろ過した後、カプセル液10部に対して0.4部の1重量%のヒドロキノン水溶液を添加して攪拌した。この様にしてジアゾニウム塩化合物のカプセル液を得た。カプセルの平均粒径は0.8μmであった。

【0077】(2) カプラー乳化分散液の調製

カプラーとして2,5-ジ-n-ヘプチルオキシアセトアニリド2.4部とトリフェニルグアニジン2.5部、4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニルスルホンアミド3.3部、4-n-ペンチルオキシフェニルスルホンアミド1.7部、4,4'-(m-フェニレンジイソ

プロピリデン)ジフェノール5.0部を、酢酸エチル8.0部に溶解し、バイオニンA41C(竹本油脂(株)製)1.0部を添加した後、加熱し均一に混合した。この混合物を、別途調製したゼラチン(#750ゼラチン、新田ゼラチン(株)製)10重量%水溶液75.0部中に加えて、ホモジナイザーにて乳化分散した。この乳化液から残存する酢酸エチルを蒸発させ、目的とする乳化分散液を得た。

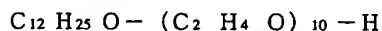
【0078】(3) 塗液の調製

上記のジアゾニウム塩化合物カプセル液、カプラー乳化分散液、スチレン/ブタジエンゴム(商品名SBR-SN307、住友ノーガタック(株)製)をジアゾニウム塩化合物/カプラーの比率が1/3.2となるように、またスチレン/ブタジエンゴムの重量が塗布液のゼラチン重量と等しくなるように混合し、目的の塗布液を調製した。

【0079】(II) 感熱保護層 (D) の塗布液の調製

5.0重量%のイタコン酸変性ポリビニルアルコール(KL-318、クラレ(株)製)水溶液61部に、20.5重量%のステアリン酸亜鉛分散液(ハイドリンF115、中京油脂(株)製)2.0重量部を添加し、下記に示す化合物(D-1)の2重量%水溶液8.4部、フッ素系離型剤(ME-313、ダイキン社製)8.0部、小麦粉澱粉(KF-4、籠島澱粉(株)製)0.5部を添加し均一に攪拌した。これを母液と呼ぶ。

【0080】D-1



【0081】別途、イオン交換した20重量%のカオグロス(白石工業(株)製)水溶液12.5部、ボイズ532A(花王(株)製)0.06部、ハイドリンZ-7(中京油脂(株)製)1.87部、10重量%のポリビニルアルコール(PVA105、クラレ(株))水溶液1.25部、2重量%のドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液0.39部を混合し、ダイノミルにて微分散を行なった。この液を顔料液と呼ぶ。上記母液80部に、顔料液4.4部を加え、30分以上攪拌した。その後、Wtmaster500(東邦化学社製)2.8部を添加し、更に30分以上攪拌して目的とする感熱保護層(D)の塗布液を得た。

【0082】(III) 塗布

上質紙上にポリエチレンがラミネートされた印画紙用支持体の表面に、ワイヤーバーで感熱記録層(A)及び保護層(D)をこの順に塗布、乾燥を行い、目的の感熱記録材料を得た。固形分としての塗布量は1m²当たり各々4.5gと1gであった。

【0083】(IV) 熱記録

サーマルヘッドKST型(京セラ(株)製)を用い、下記のように上記感熱記録材料の熱記録特性を評価した。

(1) 単位面積あたりの記録エネルギーが34mJ/mm²となるようにサーマルヘッドに対する印加電力、パル

ス幅を設定し、該感熱記録材料に印字して、イエローの画像を記録した。

(2) その記録材料を発光中心波長420nm、出力40Wの紫外線ランプで10秒間照射し、未印字部分の画像を定着させた。イエロー画像の発色濃度は、マクベス濃度計(RD918型)にて発色部分の光学反射濃度を測定した。結果を表-1の発色濃度として記す。

(3) またシェルフライフ(生保存性)の評価は、得られた感熱記録材料を、40℃、相対湿度90%に保った恒温恒湿槽に24時間保存した後、非印字部分を定着して地肌部分の光学反射濃度を測定した。結果を表-1のカブリ濃度として記す。

【0084】【実施例2】実施例1に記載のカプセル液の調製におけるカプセル壁材として合成例1に記載のイソシアネート化合物(1)の代わりに合成例3に記載のイソシアネート化合物(3)を用いる他は実施例1と同様にして感熱記録材料を作成した。カプセルの平均粒径は0.9μmであった。

【0085】【実施例3】実施例1に記載のカプセル液の調製におけるカプセル壁材として合成例1に記載のイソシアネート化合物(1)の代わりに合成例4に記載のイソシアネート化合物(4)を用いる他は実施例1と同様にして感熱記録材料を作成した。カプセルの平均粒径は0.9μmであった。

【0086】【実施例4】実施例1に記載のカプセル液の調製におけるカプセル壁材として合成例1に記載のイソシアネート化合物(1)の代わりに合成例7に記載のイソシアネート化合物(7)を用いる他は実施例1と同様にして感熱記録材料を作成した。カプセルの平均粒径は1.6μmであった。

【0087】【実施例5】実施例1で用いたカプラー分散液を2.5-ジ-*n*-ヘプチルオキシアセトアニリド2.4部とトリフェニルグアニジン1.2部、4,4'-*m*-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール2.4部を酢酸エチル8.0部に溶解し、加熱し均一に混合した以外は実施例1と同様の方法で乳化分散液を作成し、感熱記録材料を得た。感熱記録層の固形分としての塗布量は1m²当たり3.2gであった。

【0088】【実施例6】実施例1に記載のカプセル液の調製におけるカプセル壁材として合成例1に記載のイソシアネート化合物(1)の代わりに合成例2に記載のイソシアネート化合物(2)を用い、カプラー分散液として実施例5で用いたカプラー分散液を用いた他は実施例1と同様の方法で感熱記録材料を得た。カプセルの平均粒径は0.7μmであった。

【0089】【実施例7】実施例2におけるカプラー分散液として実施例5で用いたカプラー分散液を用いた他は実施例2と同様の方法で感熱記録材料を得た。

【0090】【実施例8】実施例1に記載のカプセル液の調製におけるカプセル壁材として合成例1に記載のイ

ソシアネート化合物(1)の代わりに合成例5に記載のイソシアネート化合物(5)を用い、カプラー分散液として実施例5で用いたカプラー分散液を用いた他は実施例1と同様の方法で感熱記録材料を得た。カプセルの平均粒径は1.2μmであった。

【0091】【実施例9】実施例1に記載のカプセル液の調製におけるカプセル壁材として合成例1に記載のイソシアネート化合物(1)の代わりに合成例6に記載のイソシアネート化合物(6)を用い、カプラー分散液として実施例5で用いたカプラー分散液を用いた他は実施例1と同様の方法で感熱記録材料を得た。カプセルの平均粒径は1.5μmであった。

【0092】【実施例10】実施例4におけるカプラー分散液として実施例5で用いたカプラー分散液を用いた他は実施例4と同様の方法で感熱記録材料を得た。

【0093】【実施例11】実施例1に記載のカプセル液の調製においてカプセル壁剤として、キシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパン付加物(タケネートD110N、75重量%酢酸エチル溶液、武田薬品(株)製)4.5部と特願平5-233536号公報に記載の方法に従って合成したキシリレンジイソシアネート/ビスフェノールA付加物の30重量%酢酸エチル溶液4.5部の混合物を6.5部、合成例1に記載のイソシアネート化合物(1)2.3部を用いた他は実施例1と同様にしてカプセル液を得た。カプセルの平均粒径は0.7μmであった。このカプセル液と実施例5で用いたカプラー乳化分散液を用いた他は同様の方法で感熱記録材料を得た。

【0094】【実施例12】実施例11に記載のカプセル液の調製においてカプセル壁剤として、キシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパン付加物(タケネートD110N、75重量%酢酸エチル溶液、武田薬品(株)製)4.5部と特願平5-233536号公報に記載の方法に従って合成したキシリレンジイソシアネート/ビスフェノールA付加物の30重量%酢酸エチル溶液4.5部の混合物を1.3部、合成例1に記載のイソシアネート化合物(1)7.8部を用いた他は実施例11と同様にしてカプセル液を得た。カプセルの平均粒径は1.5μmであった。このカプセル液と実施例5で用いたカプラー乳化分散液を用いた他は同様の方法で感熱記録材料を得た。

【0095】【比較例1】実施例1に記載のカプセル液の調製においてカプセル壁剤として、キシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパン付加物(タケネートD110N、75重量%酢酸エチル溶液、武田薬品(株)製)4.5部と特願平5-233536号公報に記載の方法に従って合成したキシリレンジイソシアネート/ビスフェノールA付加物の30重量%酢酸エチル溶液4.5部の混合物を8.6部用い、合成例1に記載のイソシアネート化合物(1)を用いない他は実施例1と

同様にしてカプセル液を得た。カプセルの平均粒径は $1.0 \mu\text{m}$ であった。このカプセル液を実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【0096】【比較例 2】比較例 1 に記載のカプセル壁材としてキシリレンジイソシアナート／トリメチロールプロパン付加物（タケネート D110N、75 重量% 酢酸エチル溶液、武田薬品（株）製）4.5 部と特願平 5-233536 号公報に記載の方法に従って合成したキシリレンジイソシアナート／ビスフェノール A 付加物の 30 重量% 酢酸エチル溶液 4.5 部の混合物の代わりに合成例 8 に記載のイソシアネート化合物（8）9.0 部を用いた他は実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得

た。カプセルの平均粒径は $1.1 \mu\text{m}$ であった。

【0097】【比較例 3】比較例 1 に記載のカプセル液を用い、実施例 5 に記載のカプラー分散液を用いた他は実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【0098】【比較例 4】比較例 2 に記載のカプセル液を用い、実施例 5 に記載のカプラー分散液を用いた他は実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【0099】上記で得られた感熱記録材料（実施例 2～12 及び比較例 1～4）についても実施例 1 の熱記録と同様に発色濃度及び非発色部分の濃度を測定した。その結果を表-1、表-2 に示す。

【0100】

表-1

	発色濃度	カブリ濃度
実施例 1	0.90	0.14
実施例 2	0.90	0.12
実施例 3	0.90	0.12
実施例 4	0.80	0.14
比較例 1	0.60	0.13
比較例 2	0.53	0.13

【0101】

表-2

	発色濃度	カブリ濃度
実施例 5	0.70	0.12
実施例 6	0.64	0.16
実施例 7	0.80	0.12
実施例 8	0.50	0.10
実施例 9	0.75	0.15
実施例 10	0.65	0.15
実施例 11	0.70	0.12
実施例 12	0.75	0.16
比較例 3	0.20	0.12
比較例 4	0.15	0.12

【0102】【実施例 13】

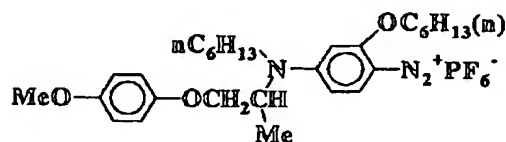
（感熱記録層（B）の塗布液の調製）ジアゾニウム塩化合物として 365 nm に分解の最大吸収波長をもつ下記（B-1）に示す化合物 2.8 部、硫酸ジブチル 2.8 部、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン（イルガキュア 651、チバ・ガイギー（株）製）0.56 部を酢酸エチル 10.0 部に溶解した。さらに高沸点溶媒であるイソプロピルピフェニルを 5.9 部およびリン酸トリクレジル 2.5 部を添加し、加熱し

て均一に混合した。

【0103】

【化 4】

B-1



【0104】カプセル壁剤として、とキシリレンジイソシアナート／トリメチロールプロパン付加物（タケネートD110N、75重量%酢酸エチル溶液、武田薬品（株）製）7.6部を上記混合液にさらに添加し、均一に攪拌した。別途、10%重量ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液2.0部を加えた6重量%ゼラチン（商品名：MGP-9066、ニッピゼラチン工業（株）製）水溶液6.4部を用意し、上記ジアゾニウム塩化合物の混合液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。

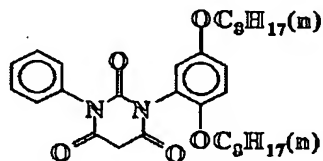
【0105】（3）カプセル化反応
得られた乳化液に水20部を加え均一化した後、攪拌しながら40℃で30分反応させ、その後60℃に昇温し、3時間カプセル化反応を行なった。その後35℃に液温を下げ、イオン交換樹脂アンバーライトIRA68（オルガノ社製）6.5部、アンバーライトIRC50（オルガノ社製）13部を加え、更に1時間攪拌した。その後イオン交換樹脂をろ過して目的のカプセル液を得た。カプセルの平均粒径は0.64μmであった。

【0106】（4）カプラー乳化分散液の調製
カプラーとして、下記に示す化合物（B-2）3.0部、トリフェニルグアニジン8.0部、1,1-（p-ヒドロキシフェニル）-2-エチルヘキサンを8.0部、4,4'-（p-フェニレンジイソプロピリデン）ジフェノール8.0部、下記に示す化合物（B-3）2.0部、及び1,1,3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ブタン2.0部を、酢酸エチル10.5部に溶解し、更に高沸点溶媒のりん酸トリクレジル0.48部、マレイン酸ジエチル0.24部及びバイオニンA41C（竹本油脂（株）製）1.27部を添加した後、加熱し均一に混合した。この混合物を、8重量%ゼラチン（#750ゼラチン、新田ゼラチン（株）製）水溶液9.3部中に加えてホモジナイザーにて乳化分散した。この乳化液から残存する酢酸エチルを蒸発させ、目的とする乳化分散液を得た。

【0107】

【化5】

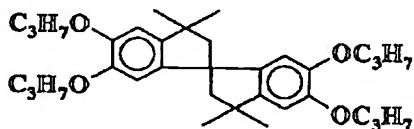
B-2



【0108】

【化6】

B-3



【0109】（感熱記録層（C）の塗布液の調製）

（4）電子供与性染料前駆体カプセル乳化液の調製

電子供与性染料前駆体として3-（o-メチル-p-ジエチルアミノフェニル）-3-（1'-エチル-2-メチルインドール-3-イル）フタリド0.39部、紫外線吸収剤として285nmに最大吸収波長を持つ2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン0.19部及び酸化防止剤として2,5-tert-オクチルハイドロキノロン0.29部を、酢酸エチル0.93部に溶解し、さらに高沸点溶媒であるフェネチルクメン0.54部を添加し、加熱して均一に混合した。カプセル壁剤として、キシリレンジイソシアナート／トリメチロールプロパン付加物（タケネートD110N）1.0部を、この溶液に更に添加し、均一に攪拌した。別途、10%ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液0.07部が添加された6重量%ゼラチン（MGP-9066、ニッピゼラチン工業（株）製）水溶液3.6部を用意し、前記の電子供与性染料前駆体溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。このようにして得られた乳化分散液を一次乳化分散液と呼ぶ。

【0110】別途3-（o-メチル-p-ジエチルアミノフェニル）-3-（1'-エチル-2-メチルインドール-3-イル）フタリド6.0部、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン3.0部及び2,5-tert-オクチルハイドロキノロン4.4部を、酢酸エチル14.4部に溶解し、さらに高沸点溶媒であるフェネチルクメン8.4部を添加し、均一に攪拌した溶液に、先に用いたタケネートD110Nを7.8部及びメチレンジイソシアネート（ミリオネートMR200、日本ポリウレタン（株）製）5.9部を添加し、均一に攪拌した。このようにして得られた溶液と、10%ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液1.2部を前記の一次乳化分散液に添加しホモジナイザーにて乳化分散した。このようにして得られる液を二次乳化分散液と呼ぶ。この二次乳化分散液に、水60.0部及びジエチレントリアミン0.4部を加えて均一化した後、攪拌しながら65℃に昇温し、3.5時間カプセル化反応を行い、目的のカプセル乳化液を得た。カプセルの平均粒子径は1.9μmであった。

【0111】（5）電子受容性化合物分散液の調製

電子受容性化合物としてビスフェノールP30部をゼラチン（MGP-9066、ニッピゼラチン工業（株）製）2.0重量%水溶液82.5部中に添加し、さらに2重量%の2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム水溶液7.5部を加え、得られた混合物をボールミルにて24時間分散して分散液を作製した。この分散液に15重量%ゼラチン（#750ゼラチン、新田ゼラチン（株）製）水溶液36.0部を加え均一に攪拌して電子受容性化合物分散液を得た。分散液中の電子受容性化合物の平均粒径は0.5μmであった。

【0112】(6) 塗布液の調製

次に上記の電子供与性染料前駆体カプセル液、電子受容性化合物分散液、15重量%のゼラチン（#750ゼラチン、新田ゼラチン（株）製）水溶液及びスチルベン系蛍光増白剤（Whitex-BB、住友化学（株）製）を、電子供与性染料前駆体／電子受容性化合物の比率が1/14、電子供与性染料前駆体／#750ゼラチン＝1.1/1、そして電子供与性染料前駆体／蛍光増白剤＝5.3/1となるように混合し、目的の塗布液を調製した。

【0113】(7) 中間層（E）液の調液

14重量%のゼラチン（#750ゼラチン、新田ゼラチン（株）製）水溶液に4重量%ほう酸水溶液8.2部、（4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン）ブチルスルホン酸ナトリウムの2重量%水溶液1.2部及び下記の化合物（E-1）2重量%水溶液7.5部を添加し、均一に攪拌し目的の塗布液を調製した。

【0114】E-1

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2)_2-$

【0115】(8) 塗布

上質紙上にポリエチレンがラミネートされた印画紙用支持体の表面に、ワイヤーバーで上記感熱記録層（C）、中間層（E）、感熱記録層（B）、中間層（E）、実施例1記載の感熱記録層（A）及び保護層（D）を、この順に塗布、乾燥を行い目的の多色感熱記録材料を得た。固形分としての塗布量は1m²あたり各々9g、3g、8g、3g、4.5g、1gであった。

【0116】(9) 熱記録

サーマルヘッドKST型（京セラ（株）製）を用い、下記のように上記感熱記録材料の熱記録特性を評価した。

(1) 単位面積あたりの記録エネルギーが35mJ/mm²となるようにサーマルヘッドに対する印加電力、パル

ス幅を調整し、該感熱記録材料に印字して、イエローの画像を記録した。

(2) その記録材料を発光中心波長420nm、出力40Wの紫外線ランプで10秒間照射し、(3) 再度単位面積あたりの記録エネルギーが80mJ/mm²となるようにサーマルヘッドに対する印加電力、パルス幅を決め、印字して、マゼンタの画像を記録した。さらに(4) 発光中心波長365nm、出力40Wの紫外線ランプで15秒間照射し、(5) 再度単位面積あたりの記録エネルギーが140mJ/mm²となるようにサーマルヘッドに対する印加電力、パルス幅を調整し、印字してシアンの画像を記録した。この結果、イエロー、マゼンタ、シアン of 各発色画像の他に、イエローとマゼンタの記録が重複した記録部分は赤色に、マゼンタとシアンが重複した部分は青色に、イエローとシアンが重複した部分は緑色に、そしてイエロー、マゼンタ、シアンの記録が重複した画像部分は黒色に発色した。未記録部は、灰白色であった。イエロー、マゼンタ、シアンの各発色部分の光学反射濃度をマクベスRD918型濃度計で測定した。シェルフライフ（生保存性）の評価は、得られた多色感熱記録材料を40℃、相対湿度90%に保った恒温恒湿槽に24時間放置した後、定着し、地肌部分の光学反射濃度を測定した。

【0117】[実施例14] 実施例13において、感熱発色層（A）に用いるジアゾニウム塩化合物カプセル液として、実施例2に記載のジアゾニウム塩化合物カプセル液を用いた以外は実施例13と同様にして多色感熱記録材料を得た。上記で得られた感熱記録材料についても実施例13の熱記録と同様に発色濃度及び非印字部分の濃度を測定した。その結果を表-3に示す。

【0118】

表-3

	印字部分の発色濃度			非印字部分定着後 発色濃度（イエロー）
	イエロー	マゼンタ	シアン	
実施例13	0.90	1.00	1.20	0.12
実施例14	0.90	0.95	1.20	0.12

【0119】

【発明の効果】本発明の熱応答性マイクロカプセルは、熱に対する感度が高く、カプラーあるいは顔色剤との接触により高い発色性示し、また芯材料としてジアゾ化合物を用いた場合は優れた生保存性（長いシェルフライフ）を示すとの優れた特性を有する。また熱増感剤を減量あるいは使用しなくとも十分な発色性を有する。従っ

て、上記マイクロカプセルを感熱記録材料の感熱記録層に使用した場合、感度及び発色性が高く、そしてジアゾ化合物を用いた場合は生保存性に優れた記録材料を得ることができる。さらに、上記マイクロカプセルを感熱記録層に用いると、高感度で、色再現性及び生保存性に優れた多色感熱記録材料を得ることができる。